

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-281433**
(43)Date of publication of application : **10.10.2000**

(51)Int.Cl. **C04B 35/46**
B22F 9/00
B22F 9/02
C01B 23/00

(21)Application number : **11-091643** (71)Applicant : **JAPAN ATOM ENERGY RES INST
NUCLEAR FUEL IND LTD**
(22)Date of filing : **31.03.1999** (72)Inventor : **KAWAMURA HIROSHI
TSUCHIYA KUNIHIKO
FUCHINOUE KATSUHIRO
SAWADA HIROSHI**

(54) PRODUCTION OF LITHIUM TITANATE MINUTE SINTERED PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method capable of stably granulating lithium titanate minute sintered particles having high density and sphericity by gelling method.

SOLUTION: Raw powder containing lithium and titanium is dispersed into an aqueous binder solution of an alginic acid compound and droplets of dispersion are dropped through a nozzle into a liquid bath for gelling containing a polyvalent metal ion. Spherical gel particles in which lithium titanate is internally dispersed is formed in the liquid bath and these spherical gel particles are washed, dried and calcined to heat and remove the polyvalent metal and further sintered.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281433

(P2000-281433A)

(43)公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	Z 4 G 0 3 1
B 2 2 F 9/00		B 2 2 F 9/00	B 4 K 0 1 7
9/02		9/02	A
C 0 1 B 23/00		C 0 1 B 23/00	C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平11-91643	(71)出願人	000004097 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号
(22)出願日	平成11年3月31日 (1999.3.31)	(71)出願人	000165697 原子燃料工業株式会社 東京都港区虎ノ門四丁目3番13号
(72)発明者	河村 弘 茨城県東茨城郡大洗町字新堀3607番地 日本原子力研究所大洗研究所内	(74)代理人	100092082 弁理士 佐藤 正年 (外1名)

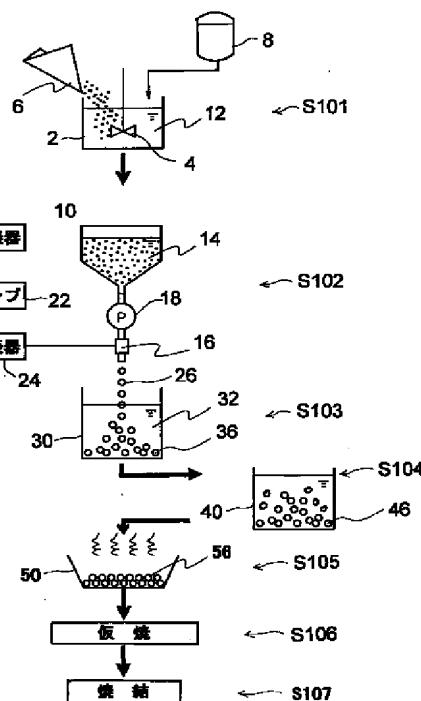
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムタイタネート微小焼結粒の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高密度で真球度の高いリチウムタイタネート微小焼結粒をゲル化法により安定に造粒し得る生産性の高い製造法を提供する。

【解決手段】 リチウムとチタンを含む原料粉末がアルギン酸化合物のバインダー水溶液中に分散され、この分散液の液滴がノズルを通して多価金属イオンを含むゲル化用の液浴中に滴下される。リチウムタイタネートが内部に分散した球状ゲル粒が液浴内で形成され、この球状ゲル粒は、洗浄及び乾燥され、仮焼されて多価金属が加熱除去され、更に焼結される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム及びチタンを含む原料粉末からリチウムタイタネート微小焼結粒を製造する方法であつて、
 (a) 多価金属イオンと反応してアルギン酸塩ゲルとなるバインダー水溶液中に前記原料粉末を分散させた分散液を調製する工程、
 (b) 前記分散液をノズルを通して滴下することにより前記分散液の液滴を形成する工程、
 (c) 前記バインダー水溶液との接触で該バインダー水溶液をゲル化させる多価金属を含んだ液浴中に前記液滴を浸漬し、それにより内部に前記原料粉末が分散された球状湿潤ゲル粒を形成する工程、
 (d) 前記球状湿潤ゲル粒を乾燥する工程、
 (e) 乾燥後のゲル粒を仮焼して前記多価金属が除去された球状リチウムタイタネート粒を得る工程、及び
 (f) 前記球状リチウムタイタネート粒を焼結する工程、を備えたことを特徴とするリチウムタイタネート微小焼結粒の製造方法。

【請求項2】 前記バインダー水溶液としてアルギン酸ナトリウム水溶液を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記バインダー水溶液としてアルギン酸アンモニウム水溶液を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記液浴が、前記多価金属として亜鉛、カルシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記液浴として塩化亜鉛水溶液を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記分散液に有機可塑剤を添加し、前記球状湿潤ゲル粒を乾燥する前に洗浄して該球状湿潤ゲル粒から前記有機可塑剤を除去することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】 有機可塑剤としてテトラヒドロフルフリルアルコール(4HF)を前記分散液に添加することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記乾燥後のゲル粒の仮焼を還元性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項9】 リチウム及びチタンを含む原料粉末からリチウムタイタネート微小焼結粒を製造する方法であつて、

(a) 0.1~5wt%のアルギン酸ナトリウム又はアルギン酸アンモニウムを含有するバインダー水溶液中に0.1~60wt%の原料粉末が分散した分散液を準備し、
 (b) 前記分散液に60wt%以下のテトラヒドロフルフリルアルコールを添加混合し、
 (c) 前記分散液を10~1000Hzの範囲内の予め定められた周波数で振動するノズルから滴下させて、0.1~3mmの範

囲内の直径をもつ液滴を形成し、

(d) 0.5 wt%濃度以上の塩化亜鉛水溶液からなる液浴中に前記液滴を滴下して前記液滴中のバインダー水溶液をゲル化させることにより内部に前記原料粉末が分散した球状湿潤ゲル粒を形成し、
 (e) 前記球状湿潤ゲル粒を前記塩化亜鉛水溶液中で浸漬状態に保持してゲル粒を熟成し、
 (f) 熟成後の球状湿潤ゲル粒を水及びエタノールで洗浄し、
 (g) 洗浄後の球状湿潤ゲル粒を大気中加温下で乾燥し、
 (h) 乾燥後のゲル粒を還元ガス雰囲気中、600~1000°Cの範囲内の仮焼温度で1~12時間に亘り加熱して亜鉛の除去されたリチウムタイタネート粒を得、
 (i) 前記リチウムタイタネート粒を、大気中、900~1350°Cの範囲内の焼結温度で15分以上10時間以下に亘り焼結することを特徴とするリチウムタイタネート微小焼結粒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムタイタネート微小焼結粒の製造方法に関し、特に原料粉末が分散されたゲル粒から焼結粒を得る湿式造粒法を利用した微小焼結粒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】特開平8-157210号公報には、湿式造粒法を利用して原料粉末を分散したゲル粒を形成し、このゲル粒から焼結粒を得る酸化リチウム(Li₂O)微小焼結粒の製造方法が提案されている。

【0003】焼結に先立つ造粒法としてゲル化による湿式造粒法を利用すると、溶融造粒法や転動造粒法による場合に比べて微小な粒径の焼結粒を容易に得ることができるだけでなく、溶融造粒法の場合の原料粉末の加熱溶融中にルツボからの不純物で加熱溶融物が汚染される欠点や、転動造粒法の場合の回転ドラムで得られる真球度に限界があったり粒径分布が広がったりする欠点が回避され、粒径を容易に寸法制御して微小サイズの焼結粒を量産することができる利点がある。

【0004】上記の特開平8-157210号公報に開示された方法では、ゲル化可能なバインダー水溶液として水酸基を有する水溶性高分子樹脂化合物を用い、これに原料粉末を分散させて凝固浴に滴下することによりゲル粒とし、このゲル粒を乾燥および焼結して微小焼結粒を得ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】然しながら、リチウムタイタネート(Li₂Ti₃O)微小焼結粒の製造に上述のような湿式造粒法を利用する場合は、原料粉末のリチウム源としてリチウムタイタネート(Li₂TiO₃)を始めとする種々の成分の粉末を、また、チタン源として酸化チタン(TiO₂)を始めとする種々の成分の粉末を利用し、製

品に要求されるリチウム及びチタン含有量に応じてこれら原料粉末を選択的に混合して用いる必要があるが、原料粉末の調製法によってはバインダー水溶液に原料粉末を分散させた時点での水酸基との反応で高分子樹脂化合物水溶液の凝固を開始させる成分が含まれる可能性があり、従ってこの不所望の凝固を回避するためには使用可能な原料粉末が限定されると言う制限がある。

【0006】また、水溶性高分子樹脂化合物によるバインダー水溶液に原料粉末を分散させた滴下原液は粘性が高く、滴下ノズルへの送液用のポンプに高い吐出圧が要求され、更には滴下原液が大気に触れると徐々に乾燥して凝固物が形成されるため、滴下ノズルが閉塞を起こして安定な滴下が阻害され、場合によっては滴下が不全となる恐れもある。

【0007】以上のことから本発明の主要な課題は、滴下原液がゲル化以前に凝固することを回避し、原料粉末の調製の自由度を向上できるリチウムタイタネート微小焼結粒の製造方法を提供することである。

【0008】本発明の別の課題は、滴下原液の粘性が従来よりも低く、送液ポンプの負荷を低減して安定な滴下を実現し得るリチウムタイタネート焼結粒の製造方法を提供することである。

【0009】本発明の更に別の課題は、大気との接触で凝固しない滴下原液を用い、滴下ノズルの閉塞を起こすことなく安定な滴下を実現して粒径の寸法制御を容易にし、真球度の高い微小サイズの粒状物を容易に得ることができる量産化に適したリチウムタイタネート焼結粒の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は請求項1に記載された通りのリチウムタイタネートの製造方法によって解決される。

【0011】即ち、本発明によりリチウム及びチタンを含む原料粉末からリチウムタイタネート焼結粒を製造する方法は、(a) 多価金属イオンと反応してアルギン酸塩ゲルとなるバインダー水溶液中に前記原料粉末を分散させた分散液を調製する工程、(b) 前記分散液をノズルを通して滴下することにより前記分散液の液滴を形成する工程、(c) 前記バインダー水溶液との接触で該バインダー水溶液をゲル化させる多価金属を含んだ液浴中に前記液滴を浸漬し、それにより内部に前記原料粉末が分散された球状湿潤ゲル粒を形成する工程、(d) 前記球状湿潤ゲル粒を乾燥する工程、(e) 乾燥後のゲル粒を仮焼して前記多価金属が除去された球状リチウムタイタネート粒を得る工程、及び(f) 前記球状リチウムタイタネート粒を焼結する工程、を備えたことを特徴とするものである。

【0012】以上のような各工程を備えた本発明の方法では、先ず始めに多価金属イオンと反応してアルギン酸塩ゲルとなるバインダー水溶液中に原料粉末を混合・分

散させた分散液を調製し、この分散液をゲル化用の多価金属イオンを含む液浴中に滴下して、滴下中に分散液の表面張力により液滴を球状に成形させると同時に、球状となった液滴を液浴と接触させてバインダー水溶液をゲル化させ、原料粉末が内部に均一に分散した湿潤ゲル粒を液浴中で形成する。形成された湿潤ゲル粒は真球性の高い球状を呈し、これを液浴中で浸漬状態に保持して熟成し、次いで必要に応じて洗浄し、更に乾燥処理に付して水分を取り除いた後、仮焼によりバインダー及び多価金属塩を熱分解して取り除き、最終的に焼結処理に付してリチウムタイタネート微小焼結粒を得る。バインダー及び多価金属は仮焼工程及び焼結工程で全て取り除かれるので、焼結粒は高純度の球状リチウムタイタネート焼結粒となる。

【0013】従って、本発明によればバインダー水溶液が水酸基を含まないので、如何なる調製法・組成で準備された原料粉末を用いてもゲル化以前に滴下原液が凝固を起こすことが無く、原料粉末の調製の自由度が向上する。また滴下原液としての分散液は従来の高分子樹脂化合物水溶液に比べて粘度が低く、送液ポンプの負荷を低くすることができるほか、分散液は大気に触れても凝固しないから滴下ノズルの閉塞も起こすことがない。このようにして、本発明によれば、真球性が高く、高純度のリチウムタイタネート微小焼結粒を得ることができる。さらに、本発明の方法では、滴下中に液滴の表面張力により粒の形を球形に成形させるため、滴下の際の条件を一度決定したら恒常に同じ大きさの球状粒が形成され、これがノズルの閉塞で阻害されることなく維持できるので、安定な粒径制御のもとに大量生産を行うのに好適である。勿論、液滴の大きさ自体も簡単に変えられるので目的に応じた大きさのリチウムタイタネート微小焼結粒を得ることができる。

【0014】

【発明を実施するための形態】本発明によるリチウムタイタネート微小焼結粒の製造方法は、大別してリチウム化合物粒形成工程とバインダー除去工程とからなり、リチウム化合物粒形成工程は上記工程(a)～(d)を含み、バインダー除去工程は上記工程(e) (f)を含む。

【0015】工程(a)は原液調製工程であり、ここでは、多価金属イオンと反応してアルギン酸塩ゲルとなるバインダー水溶液中に原料粉末を混合・分散させた分散液を調製する。

【0016】バインダーには好ましくはアルギン酸ナトリウムまたはアルギン酸アンモニウムが用いられ、これらの水溶液は多価金属イオンと反応するとアルギン酸塩となってゲル化する性質をもつ。

【0017】原液の調製に際しては、例えば先ず始めにバインダーのアルギン酸ナトリウムまたはアルギン酸アンモニウムを水に溶解してバインダー水溶液を作成する。次いでこのバインダー水溶液に原料粉末を混合し、

好ましくは更に有機可塑剤、例えばテトラヒドロフルフリルアルコール(4HF)を添加して攪拌し、バインダー水溶液中に原料粉末が均一に分散した分散液を調製して滴下原液とする。

【0018】滴下原液としての分散液の好ましい組成(水以外)は以下の通りである。

原料粉末 : 0.1~60wt%

バインダー : 0.1~5wt% (但し、有機可塑剤の添加前の全量に対して)

有機可塑剤 : 60wt% 以下 (但し、最終調製後の分散液の全量に対して)

【0019】分散液の調製に際して、バインダー水溶液の濃度は、使用するアルギン酸化合物の種類及び後のゲル化工程における液浴との反応性を考慮して上記組成範囲内で最適な濃度に調整すると良い。また、アルギン酸化合物としては好ましくはアルギン酸ナトリウムまたはアルギン酸アンモニウムを使用するが、これら使用するアルギン酸化合物の種類は、ゲル化工程の液浴の種類との組み合わせに応じて適宜選択可能である。

【0020】バインダー水溶液中に分散させる原料粉末としては酸化チタン(TiO_2)およびリチウムタイタネート($Li_2 TiO_3$)の混合粉末を用い、製品のチタン含有量を増加したい場合には酸化チタン粉の添加量を増加するが、通常はリチウムタイタネート粉末単独からなる原料粉末を使用してもよい。

【0021】バインダー水溶液中に分散させる原料粉末の量は、後の液滴形成工程で形成させるべき液滴の大きさと、最終的に必要なリチウムタイタネート焼結粒の粒径との兼ね合い及び分散液の流動性とにより決定すると良い。例えば、液滴の大きさを、ノズルによる形成が比較的容易な範囲、例えば直径0.1mm以上3mm以下の範囲内とした場合、最終的に得られる焼結粒の粒径が所望の大きさとなるように、分散液中の原料粉末の量を0.1 wt%以上60wt%以下の範囲内で調整する。尚、この範囲とした理由は、原料粉末の量が0.1 wt%よりも少ないと、最小粒径においても乾燥工程における温潤ゲル粒からの水分蒸発量が過大となってゲル粒にシワが生じ、最終的に真球性のよい焼結粒が得られ難く、逆に60wt%よりも多くなると分散液の粘性が高くなりすぎて、ノズルからの滴下が困難となるからである。

【0022】液滴の形成に際しては、ノズルを用いて分散液を空中に滴下し、滴下中の分散液の表面張力により液滴を球状にする。これに適したノズルとしては振動ノズルを用いることが望ましく、場合によっては静電微粒化法も使用可能である。

【0023】振動ノズルにより液滴を形成する場合、液滴の形成に際してノズルを或る振動周波数で振動するよう付勢し、且つノズルの振動周波数及び/又はノズルを通る分散液の体積流量を調整することにより、液滴の直径を制御することが可能である。

【0024】即ち、ノズルと通して吐出される分散液の流量をQ、液滴の直径をd、振動ノズルの振動周波数をfとすると、以下の式(1)が成り立つ。

$$Q = (\pi/6) d^3 \cdot f \quad \cdots (1)$$

【0025】従って、液滴の大きさは、分散液の流量Qと振動ノズルの振動周波数fとの一方又は両方を調節することにより、自由に制御することが可能である。なお、粒径dが0.1mm以上3mm以下の液滴を形成させる場合は流量Qを任意可変とし、振動ノズルの振動数fを10Hz以上1000Hz以下の範囲で調整することが好ましい。

【0026】形成された液滴は、バインダー水溶液との接触で該バインダー水溶液をゲル化させる多価金属イオンを含む液浴中に滴下浸漬され、バインダー水溶液の凝固により球状温潤ゲル粒となる。このゲル化のための液浴は、バインダーとして使用するアルギン酸化合物の種類に応じてゲル化に最適な組成に選ばれ、多価金属の種類としては、亜鉛、カルシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどを挙げることができる。

【0027】尚、ゲル化反応のための液浴は、液滴のバインダー水溶液をゲル化させるのに最適な組成であればよいが、受け入れる液滴のバインダー水溶液中に分散した原料粉末を溶出させない性質のものであることが重要である。即ち、液浴の組成がリチウム源やチタン源として使用する原料物質を溶解する性質を持つ場合は、個々の液滴中に含まれるリチウムやチタンの量がゲル化反応中に変化してしまい、最終的に得られるリチウムタイタネート焼結粒の品質や大きさが不均一となる恐れが生じるからである。

【0028】また、液滴を浸漬する際の液浴の温度は0~100°Cの範囲内であればよく、実操業上で有利には常温であってもよい。この場合、ノズルから液滴の滴下を受ける液浴を常温とし、ある量の液滴を受け入れた後に液浴を加温してゲルの熟成を行うようになると好ましい。

【0029】液浴中への液滴の浸漬時間は、製造効率の面からは短いほどよいが、浸漬時間があまりに短いと次の乾燥工程においてゲル粒が変形するため、液滴のゲル化反応が完全に終結する時間以上とすることが望ましい。ゲル化反応の速度は、液浴の温度、分散液の組成、液滴の大きさ及び液浴中の多価金属イオン濃度により決定されるので、好ましくは、それぞれの場合に応じて最適な浸漬時間を予め求めておき、それ以上の浸漬時間として充分にゲルを熟成させるとよい。

【0030】ゲル化反応終了後、液浴中から取り出された温潤ゲル粒は、その表面および内部に含まれる水分を除去するために乾燥処理に付されるが、この乾燥に際して、例えばゲル粒同士が癒着し易い場合には、予め温潤ゲル粒を水およびエタノールで洗浄して不要な夾雑物や残留有機可塑剤等を除去してから乾燥処理に付すことが好ましい。乾燥工程は一般には大気中で自然乾燥もしく

は加温送風乾燥により行われる。

【0031】乾燥されたゲル粒は次いでバインダー除去工程に送られ、そこではまず初めに乾燥ゲル粒は還元雰囲気中で加熱されることによって仮焼される。即ち、乾燥工程から送られてくる乾燥ゲル粒中には、液浴中でのゲル化反応に際して取り込まれた多価金属が残留しているが、この残留多価金属は還元雰囲気中での仮焼処理により乾燥ゲル粒から取り除かれ、これにより乾燥ゲル粒は不要な夾雑物を含まない球状リチウムタイタネート粒となる。

【0032】仮焼の際に注意すべきは、粒中にリチウムタイタネートの有意な結晶粒成長が生じないようにすることである。仮焼工程においてリチウムタイタネートの有為な結晶成長が生じると、引き続く焼結工程においてリチウムタイタネートの微小粒の収縮が阻害されるため、高密度のリチウムタイタネート焼結粒を得ることが困難となる。

【0033】従って、この仮焼処理は、使用した多価金属の消散温度以上でリチウムタイタネートに粒成長が生じない温度以下の加熱条件下にて、量及び粒径に応じて多価金属のほぼ完全な消散に要する時間にわたり実行するのが好ましい。例えば液浴に塩化亜鉛水溶液を使用する場合、多価金属は亜鉛であるので、仮焼処理は600～1000°Cの加熱温度とし、粒の量および粒径により1～12時間の処理時間で行えば良い。この場合、加熱温度が600°Cより低いと亜鉛の完全除去に至らず、また加熱温度が1000°Cを越えると最終的に得られるリチウムタイタネート焼結粒の高密度化を阻害するに充分な有意の粒成長が生じる。

【0034】仮焼処理によって得られた球状リチウムタイタネート粒は、さらに熱処理して焼結される。リチウムタイタネート粒は焼結により高密度化すると同時に大きさも小さくなったりチウムタイタネート焼結粒となる。この焼結工程では、焼結雰囲気を、例えばアルゴンガス等のような精製、混合調整された不活性ガスとしてもよいが、特に不活性ガス雰囲気とする必要はなく、大気中、言い換えると酸素を含む雰囲気中で焼結しても構わない。

【0035】焼結温度は、好ましくは900°C以上1350°C以下とし、この温度範囲内で15分以上10時間以内の加熱焼結を行わせることが好ましい。焼結温度が900°Cよりも低いと、焼結が充分に進行しないため好ましくなく、1350°Cよりも高くなると微小粒同士あるいは微小粒と焼結トレーとが融着を生じる可能性があるため好ましくない。また、焼結時間は、15分より短いと最小粒径の場合でも焼結が不充分になることがあり、10時間よりも長いとリチウムタイタネートの蒸発量が多くなって歩留まりが悪くなるため好ましくない。

【0036】本発明の特に好ましい形態によれば、リチウム及びチタンを含む原料粉末からリチウムタイタネー

ト微小焼結粒を製造する方法は、(a) 0.1～5wt%のアルギン酸ナトリウム又はアルギン酸アンモニウムを含有するバインダー水溶液中に0.1～60wt%の原料粉末が分散した分散液を準備し、(b) 前記分散液に60wt%以下のテトラヒドロフルフリルアルコールを添加混合し、(c) 前記分散液を10～1000Hzの範囲内の予め定められた周波数で振動するノズルから滴下させて、0.1～3mmの範囲内の直径をもつ液滴を形成し、(d) 0.5wt%濃度以上の塩化亜鉛水溶液からなる液浴中に前記液滴を浸漬して前記液滴中のバインダー水溶液をゲル化させることにより内部に前記原料粉末が分散した球状湿潤ゲル粒を形成し、(e) 前記球状湿潤ゲル粒を前記塩化亜鉛水溶液中で浸漬状態に保持してゲル粒を熟成し、(f) 熟成後の球状湿潤ゲル粒を水及びエタノールで洗浄し、(g) 洗浄後の球状湿潤ゲル粒を大気中加温下で乾燥し、(h) 乾燥後のゲル粒を還元ガス雰囲気中、600～1000°Cの範囲内の仮焼温度で1～12時間に亘り加熱して、亜鉛の除去されたリチウムタイタネート粒を得、(i) 前記リチウムタイタネート粒を、大気中、900～1350°Cの範囲内の焼結温度で15分以上10時間以下に亘り焼結する、各工程を備えている。

【0037】

【実施例】以下に添付図面を参照して本発明の好適な実施例を説明するが、この実施例は単なる例示のためのものであり、本発明の技術的範囲を限定する意図をもつものではない。

【0038】図1は本発明の好適な一実施例における工程の流れ模式的に示しており、ここでは、バインダーとしてアルギン酸ナトリウム、液浴として塩化亜鉛水溶液を用いている。勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】ステップS101では、まず始めにタンク2内において水8にアルギン酸ナトリウムを加えてインペラ4で混合し、0.7wt%のアルギン酸ナトリウムを含むバインダー水溶液12を準備する。次いでこれに可塑剤として20wt%のテトラヒドロフルフリルアルコール(4HF)と共にリチウムタイタネート(Li₂TiO₃)粉末6を加え、インペラ4でよく混合することにより、10wt%のリチウムタイタネート(Li₂TiO₃)粉末を含む0.7wt%（分散液中のwt%）濃度のアルギン酸ナトリウム水溶液からなる均一な分散液14を調製し、この分散液14を滴下用容器10に移した。

【0040】ステップS102では、前記ステップS101において作成された分散液14を、容器10の下部に装着した振動ノズル16から滴下した。この振動ノズル16と容器14との間には分散液の滴下流量を制御するための送液ポンプ18が介装されている。また振動ノズル16には、ノズルを振動させるための振動機構が付設されており、この振動機構は、予め設定された所定の振動周波数で発振する発振器20と、この発振器20の

出力を増幅するするアンプ22と、アンプ22により増幅された励振出力でノズルに機械的振動を付与する振動アクチュエータ（加振器）24とを備えている。

【0041】本実施例では、内径0.49mmの振動ノズル16を用い、ポンプ18による分散液の送液流量を10cm³/minとし、発振器20の振動周波数を80Hzとして振動ノズル16を振動させた。これらの液滴26は、次のステップS103で液浴中に滴下されてゲル化された。

【0042】即ちステップS103では、予め準備された容器30に、ゲル化用の液浴として10wt%塩化亜鉛水溶液32を満たしておき、この容器30内の液浴32の温度は常温とした。振動ノズル16からの液滴26は大気中で容器30内の液浴32の表面に滴下し、液浴32中で反応させてゲル粒とした。その後、液浴32の温度を60°Cに加温し、この温度で1時間に亘りゲル粒36を熟成した。図2には、ここで得られたゲル粒36が概念的に示されている。ゲル粒36はほぼ球形であり、バインダー水溶液のゲル化物34の中にはリチウムタイタネット粉末6が均一に分散している。

【0043】次にステップS104では、熟成を終えたゲル粒36を液浴32から取り出して洗浄槽40内に写し、60°Cの湯で10分ずつ2回、更に60°Cのエタノールで15分間洗浄した。

【0044】次にステップS105では、洗浄された湿潤ゲル粒46を平鍋50内に移し、大気中、60°Cにて2時間に亘り乾燥させ、実質的に水分の蒸散した乾燥ゲル粒56を得た。尚、本実施例では、乾燥の方法として、上記条件の自然乾燥を採用したが、この乾燥の目的は、湿潤したゲル粒から水分を除去することであるため、例えば常温下または加熱下における自然乾燥または送風乾燥など、任意の乾燥方法を採用することが可能である。

【0045】次いでステップS106では、乾燥ゲル粒56を平鍋50ごと図示しない加熱炉に入れ、炉内の温度を徐々に昇温して、水素ガス雰囲気中にて1000°Cで4時間加熱処理して仮焼した。このとき、乾燥ゲル粒中の亜鉛が蒸散除去され、乾燥ゲル粒はリチウムタイタネット(Li₂TiO₃)粒となった。

【0046】引き続きステップS107では、上記加熱炉内の温度を更に昇温して1350°Cで4時間の焼結処理を行った。この焼結処理によりリチウムタイタネット粒は縮径し、密度83%TD及び直径0.3mmの微小焼結粒となつた。図3は、この時の仮焼ステップS106及び焼結ステップS107の炉内の温度変化を経時的にグラフ化して示している。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明によればバインダー水溶液が水酸基を含まないので、如何なる調製法・組成で準備された原料粉末を用いてもゲル化以前に滴下原液が凝固を起こすことが無く、原料粉末の調製の自由度が向上する。また滴下原液としての分散液は従来の高分子樹脂化合物水溶液に比べて粘度が低く、送液ポンプの負荷を低くすることができるほか、分散液は大気に触れても凝固しないから滴下ノズルの閉塞も起こすことがない。このようにして、本発明によれば、真球性が高く、高純度のリチウムタイタネット微小焼結粒を得ることができる。さらに、本発明の方法では、滴下中に液滴の表面張力により粒の形を球形に成形させるため、滴下の際の条件を一度決定したら恒常に同じ大きさの球状粒が形成され、これがノズルの閉塞で阻害されることなく維持できるので、安定な粒径制御のもとに大量生産を行うのに好適である。勿論、液滴の大きさ自体も簡単に変えられるので目的に応じた大きさのリチウムタイタネット微小焼結粒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る工程の流れを模式的に示す説明図である。

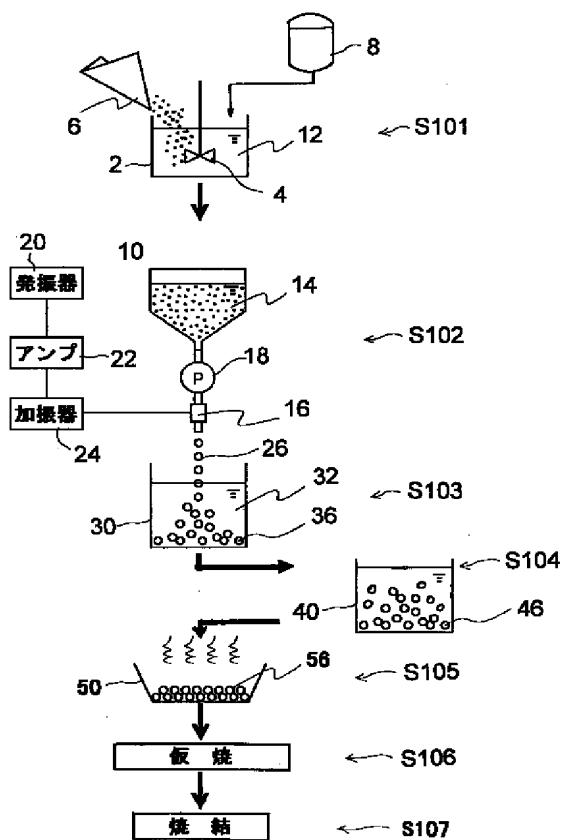
【図2】本発明の方法で得られる湿潤ゲル球の形態を概念的に示す説明図である。

【図3】仮焼及び焼結条件（炉内の温度変化）の一例を示す線図である。

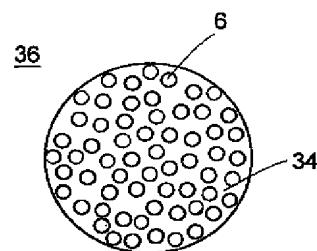
【符号の説明】

- 2：タンク
- 4：インペラー
- 6：原料粉末
- 8：水
- 10：滴下容器
- 12：分散液
- 14：滴下原液
- 16：振動ノズル
- 18：ポンプ
- 20：発振器
- 22：アンプ
- 24：加振器
- 26：液滴
- 30：ゲル化容器
- 32：液浴
- 36：湿潤ゲル球
- 40：洗浄槽
- 50：乾燥容器
- 56：乾燥ゲル球

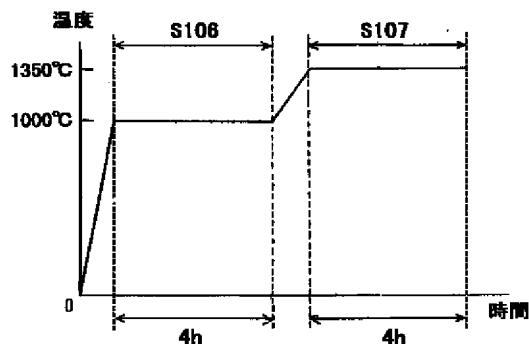
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 土谷 邦彦
茨城県東茨城郡大洗町字新堀3607番地 日
本原子力研究所大洗研究所内
(72)発明者 濵之上 克宏
茨城県那珂郡東海村村松1220-496

(72)発明者 澤田 博司
茨城県那珂郡東海村村松1220-496

!(8) 000-281433 (P2000-03^33

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA11 CA04 GA01 GA04
GA05 GA07 GA09 GA11
4K017 AA06 BA09 BB17 CA01 EC01
EJ01 EJ02 EK02